

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭61-245099

⑤ Int.Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和61年(1986)10月31日

G 21 K 4/00  
G 03 C 5/168406-2G  
6771-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑭ 発明の名称 放射線画像変換パネル

⑯ 特 願 昭60-88325

⑰ 出 願 昭60(1985)4月23日

⑱ 発 明 者	島 田 文 生	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	土 野 久 憲	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	網 谷 幸 二	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑱ 発 明 者	加 野 亜 紀 子	日野市さくら町1番地	小西六写真工業株式会社内
⑰ 出 願 人	小西六写真工業株式会 社	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号	

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

放射線画像変換パネル

## 2. 特許請求の範囲

支持体上に少なくとも二層柱状ブロック構造の輝尽性蛍光体層を有することを特徴とする放射線画像変換パネル。

## 3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

本発明は輝尽性蛍光体を用いた放射線画像変換パネルに関するものであり、さらに詳しくは鮮鋭性の高い放射線画像を与える放射線画像変換パネル及びその製造方法に関するものである。

## 【従来技術】

X線画像のような放射線画像は病気診断用などに多く用いられる。このX線画像を得るために、被写体を透過したX線を蛍光体層(蛍光スクリーン)に照射し、これにより可視光を生じさせてこの可視光を通常の写真をとるときと同じように銀塩を使用したフィルムに照射して現像した、いわ

ゆる放射線写真が利用されている。しかし、近年銀塩を塗布したフィルムを使用しないで蛍光体層から直接画像を取り出す方法が工夫されるようになった。

この方法としては被写体を透過した放射線を蛍光体に吸収せしめ、しかる後この蛍光体を例えば光又は熱エネルギーで励起することによりこの蛍光体が上記吸収により蓄積している放射線エネルギーを蛍光として放射せしめ、この蛍光を検出して画像化する方法がある。具体的には、例えば米国特許3,859,527号及び特開昭55-12144号には輝尽性蛍光体を用い可視光線又は赤外線を輝尽励起光とした放射線画像変換方法が示されている。この方法は支持体上に輝尽性蛍光体層を形成した放射線画像変換パネルを使用するもので、この放射線画像変換パネルの輝尽性蛍光体層に被写体を透過した放射線を当てて被写体各部の放射線透過度に対応する放射線エネルギーを蓄積させて潜像を形成し、しかる後にこの輝尽性蛍光体層を輝尽励起光で走査することによって各部の蓄積された放

射線エネルギーを放射させてこれを光に変換し、この光の強弱による光信号により画像を得るものである。この最終的な画像はハードコピーとして再生しても良いし、CRT上に再生してもよい。

さて、この放射線画像変換方法に用いられる輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルは、前述の蛍光スクリーンを用いる放射線写真法の場合と同様に放射線吸収率及び光変換率(両者を含めて以下「放射線感度」という)が高いことは言うに及ばず画像の粒状性が良く、しかも高鮮鋭性であることが要求される。

ところが、一般に輝尽性蛍光体層を有する放射線画像変換パネルは粒径 $1 \sim 30 \mu\text{m}$ 程度の粒子状の輝尽性蛍光体と有機結着剤とを含む分散液を支持体あるいは保護層上に塗布・乾燥して作成されるので、輝尽性蛍光体の充填密度が低く(充填率50%)、放射線感度を充分高くするには第5図(a)に示すように輝尽性蛍光体層の層厚を厚くする必要があった。

同図から明らかなように輝尽性蛍光体層の層厚を厚くすると、画像の粒状性を向上させるためには輝尽性蛍光体層の層厚は厚い必要があった。

即ち、前述のように、従来の放射線画像変換パネルは放射線に対する感度及び画像の粒状性と、画像の鮮鋭性とが輝尽性蛍光体層の層厚に対してまったく逆の傾向を示すので、前記放射線画像変換パネルは放射線に対する感度と粒状性と鮮鋭性のある程度の犠牲によって作成されてきた。

ところで従来の放射線写真法における画像の鮮鋭性が蛍光スクリーンの中の蛍光体の瞬間発光(放射線照射時の発光)の広がりによって決定されるのは周知の通りであるが、これに対し、前述の輝尽性蛍光体を利用した放射線画像変換方法における画像の鮮鋭性は放射線画像変換パネル中の輝尽性蛍光体の輝尽発光の広がりによって決定されるのではなく、すなわち放射線写真法におけるように蛍光体の発光の広がりによって決定されるのではなく、輝尽発光の該パネル内での広がり依存して決まる。なぜならばこの放射線画像変換方法においては、放射線画像変換パネルに蓄積され

$200 \mu\text{m}$ のときに輝尽性蛍光体の附着量は $50 \text{mg}/\text{cm}^2$ であり、層厚が $350 \mu\text{m}$ までは放射線感度は直線的に増大して $450 \mu\text{m}$ 以上で飽和する。尚、放射線感度が飽和するのは、輝尽性蛍光体層が厚くなり過ぎると、輝尽性蛍光体粒子間での輝尽性蛍光体層の散乱のため輝尽性蛍光体層内部での輝尽発光が外部に出てこなくなるためである。

一方、これに対し前記放射線画像変換方法における画像の鮮鋭性は第5図(b)に示すように、放射線画像変換パネルの輝尽性蛍光体層の層厚が薄いほど高い傾向にあり、鮮鋭性の向上のためには、輝尽性蛍光体層の薄層化が必要であった。

また、前記放射線画像変換方法における画像の粒状性は放射線量子数の場所的ゆらぎ(量子モトル)あるいは放射線画像変換パネルの輝尽性蛍光体層の構造的乱れ(構造モトル)等によって決定されるので、輝尽性蛍光体層の層厚が薄くなると、輝尽性蛍光体層に吸収される放射線量子数が減少して量子モトルが増加したり構造的乱れが顕在化して構造モトルが増加したりして画質の低下を生

じた放射線画像情報は時系列化されて取り出されるので、ある時間( $t_i$ )に照射された輝尽発光による輝尽発光は望ましくは全て採光されその時間に輝尽発光が照射されていた該パネル上のある画素( $x_i, y_i$ )からの出力として記録されるが、もし輝尽発光が該パネル内で散乱等により広がり、照射画素( $x_i, y_i$ )の外側に存在する輝尽性蛍光体をも励起してしまうと、上記( $x_i, y_i$ )なる画素からの出力としてその画素よりも広い領域からの出力が記録されてしまうからである。従って、ある時間( $t_i$ )に照射された輝尽発光による輝尽発光が、その時間( $t_i$ )に輝尽発光が真に照射されていた該パネル上の画素( $x_i, y_i$ )からの発光のみであれば、その発光がいかなる広がりを持つものであろうと得られる画像の鮮鋭性には影響がない。

このような状況の中で、放射線画像の鮮鋭性改善する方法がいくつか考案されて来た。例えば特開昭55-148447号記載の放射線画像変換パネルの輝尽性蛍光体層中に白色粉体を混入する方法、特開昭55-163500号記載の放射線画像変換パネルを

輝尽性蛍光体の輝尽励起波長領域における平均反射率が前記輝尽性蛍光体の輝尽発光波長領域における平均反射率よりも小さくなるように着色する方法等である。しかし、これらの方法は鮮鋭性を改良すると必然的に感度が著しく低下してしまい、好ましい方法とは言えない。

一方これに対し本出願人は既に特願昭59-196385号において前述のような輝尽性蛍光体を用いた放射線画像変換パネルにおける従来の欠点を改良した新規な放射線画像変換パネルとして、輝尽性蛍光体層が結着剤を含有しない放射線画像変換パネルを提案している。これによれば、放射線画像変換パネルの輝尽性蛍光体層が結着剤を含有しないので輝尽性蛍光体の充填率が著しく向上すると共に輝尽性蛍光体層の透明性が向上するので、前記放射線画像変換パネルの放射線に対する感度と画像の粒状性が改善されると同時に、画像の鮮鋭性も改善される。

しかしながら前記放射線画像変換方法に於いて、感度、粒状性を損うことなく且つ鮮鋭性の優れた

11は記録層1の膜厚の $\frac{1}{2}$ 以下好ましくは $\frac{1}{10}$ 以下の厚みを有する素地層であり、該素地層11は第2図に1例を示す如く島状に離散した層分素11ij、その周囲のを相互に分断する凹部もしくは亀裂状の間隙(11ij)とから成っている。

12は前記素地層11上に構成される輝尽性蛍光体層であり、前記素地層11の層分素11ij上に構成される。少なくとも二層の輝尽性蛍光体の柱状ブロック12ijの集合と、前記間隙(11ij)に対応して形成される間隙(12ij)から成る層である。第1図に於いては12ijとして輝尽性蛍光体A及びBからなる微細柱状ブロック12Aij及び12Bijの柱状ブロック12ijの例を示している。12ijの平均径は1~400 $\mu\text{m}$ が好ましい。

尚前記12Aijと12Bijの接合部には相互接合に好都合な他の物質を介在させてもよく、更に該接合部にフィルタ等の機能を与えてもよい。又、二層以上の構成となるならば、前記輝尽性蛍光体A、B等は同じでも異なってもよい。

またブロック積の階層数には制限はなく、輝尽

画質の要求は更に厳しくなっている。

#### 【発明の目的】

本発明は輝尽性蛍光体を用いた前記提案の放射線画像変換パネルに関連し、これをさらに改良するものであり、本発明の目的は放射線に対する感度が向上すると共に鮮鋭性の高い画像を与える放射線画像変換パネルを提供することにある。

本発明の他の目的は、粒状性が向上すると共に、鮮鋭性の高い画像を与える放射線画像変換パネルを提供することにある。

#### 【発明の構成】

前記の本発明の目的は、支持体上少なくとも二層柱状ブロック構造の輝尽性蛍光体層を有することを特徴とする放射線画像変換パネルによって達成される。

次に本発明を具体的に説明する。

第1図は本発明の放射線画像変換パネル(以後パネルと略称する)の厚み方向の断面図である。

同図に於いて1はパネルの記録層、2は支持体である。

性蛍光体のある特性例えば光学的屈折率等を連続的に変えた連続構成(無限階層数)としてもよい。(12ij)は前記した通り間隙(11ij)に対応して形成される柱状ブロック12ij間のクレバス乃至境界であって、各12ijを光学的に独立させるものであり、(12ij)の幅は0~20 $\mu\text{m}$ が好ましい。尚本発明に於いては前記(12ij)をクレバスと總称する。

13は保護層、14は素地層11と輝尽性蛍光体層12の接着層を示している。これらの層は必要に応じて設けられる。

次に層分素11ij及び間隙(11ij)からなる素地層11の形成についてのべる。

層分素11ijはプラスチックフィルム、金属シート或は金属酸化物被覆層を有する金属シート等の支持体表面に形成させるが、その表面は後続の工程でその上に堆積させる輝尽性蛍光体との接着親和性がよいことが好ましく、また電氣的絶縁性のある誘電体もしくは半導体であることが好ましいことがある。従って前記条件を備えしかも支持体表面に前記分布パターンを構成しうる写真蝕刻法

で常用される各種レジスト樹脂を塗設することが一つの方法として選ばれる。

この際支持体に金属酸化物被覆層を有する金属シートを用いれば前記レジスト樹脂との接着親和性もよく好都合である。

尚該金属酸化物被覆層はハードフォトリソマスク、透明電導膜作成等の技術分野で常用される、金属面に金属酸化物を積層させる技術、例えば化学的には塗布法、スプレー法或はCVD (Chemical Vapor Deposition)法、物理的にはRFイオンプレーティング法、RFスパッタリング法或は真空蒸着法等を流用することができる。

前記レジスト樹脂としては、フォトリソ、真空紫外線レジスト、電子線レジスト、X線レジストのポジ型、ネガ型の各種レジスト樹脂が使用できる。例えばフォトリソ樹脂としてはナフトキノニアジド或はベンゾキノニアジド等をノボラック樹脂にエステル化反応させたもの等が挙げられる。

まず支持体に前記レジスト樹脂を塗布し、層分は結晶水を取り込み膨張して緻密な結晶から成る被膜層となる。

この操作が所謂封孔処理である。

封孔処理後250℃以上の熱処理を行うと、前記結晶水を有する酸化アルミニウムは該結晶水を失って収縮し、収縮による亀裂によって生じた間隙に取り囲まれ相互に隔絶された微小島状の層分素が敷き詰められた如きパターンが形成される。

この際酸化アルミニウム被膜の厚みは数 $\mu$ m以上あることが好ましく、薄い場合には層分素が大きくなり易いので、陽極酸化の工程の条件を最適に選ぶ必要がある。

また前記の層分素11ijとして輝尽性蛍光体或は金属等の微粒を用い該微粒を一面に敷きつめた形態の素地層11としてもよい。

前記微粒の平均粒径は50 $\mu$ m以下のものが用いられ、好ましくは15 $\mu$ m以下である。この層11は真空蒸着、スパッタリング等の気相堆積法により得ることができる。

この微粒を形成する材料としては各種金属

素パターンを焼き付け、現像し、更に支持体表面が露出する深さまで湿式法または乾式法でエッチングすれば所望の層分素11ijと間隙(11ij)の織りなすパターンを有する素地層11が得られる。

また前記レジスト樹脂を用いた写真蝕刻法外に支持体としてアルミニウム板を用いる場合には、陽極酸化によって表面に生成する多孔質の酸化アルミニウムの封孔処理続いて熱処理を加えることによって簡単に層分素のパターンを作ることができる。

前記本発明に適用する方法はアルミニウム表面処理技術分野で常用される方法である。

まずアルミニウム支持体表面の陽極酸化処理は、例えば0.5mm程度の厚みを有するアルミニウム板の輝尽性蛍光体を堆積させる側を8%硝酸溶液中で約2時間、1A/cm<sup>2</sup>の通電を行うと多孔質の酸化アルミニウムから成る陽極酸化被膜層が生成する。

次いで該被膜層を水洗し、続いて沸騰水中で約1時間煮沸すると、前記多孔質酸化アルミニウム

ZnO, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの金属酸化物、ZnSなどの金属硫化物さらには結晶性Si, アモルファスシリコン, SiC, SiN, SiO<sub>2</sub>等の化合物の他にアルカリハライド結晶、後述の輝尽性蛍光体の微細柱状ブロック構造12ijをこの粒子上に得る上で好ましい。

第2図に示すような素地層11は例えば10<sup>-3</sup>torr程度の真空度でアルカリハライド結晶を気相堆積すればえられる。

次に前記輝尽性蛍光体層12の気相堆積法について説明する。

第1の方法として真空蒸着法がある。該方法に於いては、まず支持体を蒸着装置内に設置した後装置内を排気して10<sup>-4</sup>torr程度の真空度とする。

次いで、前記輝尽性蛍光体の少なくとも一つを抵抗加熱法、エレクトロビーム法等の方法で加熱蒸発させて前記支持体表面に輝尽性蛍光体を所望の厚さに堆積させる。

この結果結着剤を含有しない輝尽性蛍光体層が形成されるが、前記蒸着工程では複数回に分けて

輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。また、前記蒸着工程では複数の抵抗加熱器あるいはエレクトロビームを用いて共蒸着を行うことも可能である。

蒸着終了後、必要に応じて前記輝尽性蛍光体層の支持体側とは反対の側に好ましくは保護層を設け本発明のパネルが製造される。

尚、保護層上に輝尽性蛍光体層を形成した後、支持体を設ける手順をとってもよい。

また、前記真空蒸着法においては、輝尽性蛍光体原料を複数の抵抗加熱器あるいはエレクトロビームを用いて共蒸着し、支持体上で目的とする輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。

さらに前記真空蒸着法においては、蒸着時必要に応じて被蒸着物(支持体あるいは保護層)を冷却あるいは加熱してもよい。また、蒸着終了後輝尽性蛍光体層を加熱処理してもよい。

第2の方法としてスパッタ法がある。該方法においては、蒸着法と同様に支持体をスパッタ装置内に設置した後装置内を一旦排気して $10^{-4}$  torr程

前記スパッタ法においては、複数の輝尽性蛍光体原料をターゲットとして用いこれを同時あるいは順次スパッタリングして、支持体上で目的とする輝尽性蛍光体を合成すると同時に輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。また、前記スパッタ法においては、必要に応じて $O_2$ ,  $H_2$ 等のガスを導入して反応性スパッタを行ってもよい。

さらに前記スパッタ法においては、スパッタ時必要に応じて被蒸着物(支持体あるいは保護層)を冷却あるいは加熱してもよい。またスパッタ終了後輝尽性蛍光体層を加熱処理してもよい。

第3の方法としてCVD法がある。該方法は目的とする輝尽性蛍光体あるいは輝尽性蛍光体原料を含有する有機金属化合物を熱、高周波電力等のエネルギーで分解することにより、支持体上に結着剤を含有しない輝尽性蛍光体層を得る。

本発明のパネルの輝尽性蛍光体層12の厚みはパネルの放射線に対する感度、輝尽性蛍光体の種類等によって異なるが $10 \sim 800 \mu m$ の範囲であることが好ましく、 $50 \sim 500 \mu m$ の範囲であることが更

度の真空度とし、次いでスパッタ用のガスとしてAr, Ne等の不活性ガスをスパッタ装置内に導入して $10^{-3}$  torr程度のガス圧とする。

次に前記輝尽性蛍光体をターゲットとして、スパッタリングすることにより、前記支持体表面に輝尽性蛍光体を所望の厚さに堆積させる。

前記スパッタ工程では真空蒸着法と同様に複数回に分けて輝尽性蛍光体層を形成することも可能であるし、またそれぞれ異なった輝尽性蛍光体からなる複数のターゲットを用いて、同時あるいは順次、前記ターゲットをスパッタリングして輝尽性蛍光体層を形成することも可能である。

スパッタ終了後、真空蒸着法と同様に必要に応じて前記輝尽性蛍光体層の支持体側とは反対の側に好ましくは保護層を設け本発明のパネルが製造される。尚、保護層上に輝尽性蛍光体層を形成した後、支持体を設ける手順をとってもよい。



に好ましい。

本発明の少なくとも二層の柱状ブロックを形成するには、前記した気相堆積法のいずれか或は順次組み合わせることで適用すればよい。

本発明の柱状ブロック構造の輝尽性蛍光体層に柱軸方向に光学的、電磁器的或は強度的その他物性的特性を選択して構成できるのでパネルに各種の制御機構、複合機能を導入することができる。

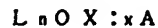
例えば最上階層の光学的密度を大にすることによってパネルに斜入する輝尽励起光の受光効率を上げることができ或は耐摩耗性の高い最上階層とすることによってパネル耐用性を上げることができる。

また、例えば最上階層の耐湿性を大にすることによって、パネルの耐湿性を改良し、保存性を向上することができる。

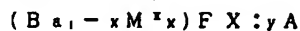
本発明のパネルにおいて輝尽性蛍光体とは、最初の光もしくは高エネルギー放射線が照射された後に、光的、熱的、機械的、光学的または電気的等の刺激(輝尽励起)により、最初の光もしくは高

エネルギーの放射線の照射量に対応した輝尽発光を示す蛍光体を言うが、実用的な面から好ましくは500nm以上の輝尽励起光によって輝尽発光を示す蛍光体である。本発明のパネルに用いられる輝尽性蛍光体としては、例えば特開昭48-80487号に記載されている $\text{BaSO}_4:\text{Ax}$ (但しAはDy,Tb及びTmのうち少なくとも1種であり、 $x$ は $0.001 \leq x < 1$ モル%である。)で表される蛍光体、特開昭48-80488号記載の $\text{MgSO}_4:\text{Ax}$ (但しAはHo或いはDyのうちいずれかであり、 $0.001 \leq x \leq 1$ モル%である)で表される蛍光体、特開昭48-80489号に記載されている $\text{SrSO}_4:\text{Ax}$ (但しAはDy,Tb及びTmのうち少なくとも1種であり $x$ は $0.001 \leq x < 1$ モル%ある。)で表わされている蛍光体、特開昭51-29889号に記載されている $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{CaSO}_4$ 、及び $\text{BaSO}_4$ 等にMn,Dy及びTbのうち少なくとも1種を添加した蛍光体、特開昭52-30487号に記載されている $\text{BeO}$ 、 $\text{LiFMgSO}_4$ 、及び $\text{CaF}_2$ 等の蛍光体、特開昭53-39277号に記載されている $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_{10}:\text{Cu,Ag}$ 等の蛍光体、特開昭54-47883

一般式が

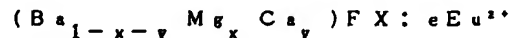


(但しLnはLa,Y,Gd及びLuの少なくとも1つを、XはCl及び/又はBrを、AはCe及び/又はTbを、 $x$ は $0 < x < 0.1$ を満足する数を表す。)で表される蛍光体、特開昭55-12145号に記載されている一般式が



(但し $\text{M}^{\text{x}}$ は、Mg,Ca,Sr,Zn及びCdのうちの少なくとも1つを、XはCl,Br及びIのうちの少なくとも1つを、AはEu,Tb,Ce,Tm,Dy,Pr,Ho,Nd,Yb及びErのうちの少なくとも1つを、 $x$ 及び $y$ は $0 \leq x \leq 0.6$ 及び $0 \leq y \leq 0.2$ なる条件を満たす数を表す。)で表される蛍光体、特開昭55-84389号に記載されている一般式が $\text{BaFX}:\text{xCe,yA}$ (但し、XはCl,Br及びIのうちの少なくとも1つ、AはIn,Tl,Gd,Sb及びZrのうちの少なくとも1つであり、 $x$ 及び $y$ はそれぞれ $0 < x \leq 2 \times 10^{-1}$ 及び $0 < y \leq 5 \times 10^{-2}$ である。)で表される蛍光体、特開昭55-160078号に記載されている

号に記載されている $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x:\text{Cu}$ (但し $x$ は $2 < x \leq 3$ )、及び $\text{Li}_2\text{O} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_x:\text{Cu,Ag}$ (但し $x$ は $2 < x \leq 3$ )等の蛍光体、米国特許3,859,527号に記載されている $\text{SrS}:\text{Ce,Sb}$ 、 $\text{SrS}:\text{Eu,Sb}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3\text{S}:\text{Eu,Sb}$ 及び $(\text{Zn,Cd})\text{S}:\text{Mn,X}$ (但しXはハロゲン)で表わされる蛍光体が挙げられる。また、特開昭55-12142号に記載されている $\text{ZnS}:\text{Cu,Pb}$ 蛍光体、一般式が $\text{BaO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ (但し $0.8 \leq x \leq 10$ )で表わされるアルミン酸バリウム蛍光体、及び一般式が $\text{M}^{\text{x}}\text{O} \cdot x\text{SiO}_2:\text{A}$ (但し $\text{M}^{\text{x}}$ はMg,Ca,Sr,Zn,Cd又はBaでありAはCe,Tb,Eu,Tm,Pb,Tl,Bi及びMnのうち少なくとも1種であり、 $x$ は $0.5 \leq x \leq 2.5$ である。)で表わされるアルカリ土類金属珪酸塩系蛍光体が挙げられる。また、一般式が

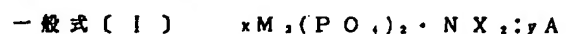


(但しXはBr及びClの中の少なくとも1つであり、 $x,y$ 及び $e$ はそれぞれ $0 < x+y \leq 0.6$ 、 $xy \neq 0$ 及び $10^{-6} \leq e \leq 5 \times 10^{-2}$ なる条件を満たす数である。)で表される蛍光体が挙げられる。また、

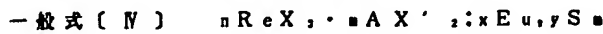
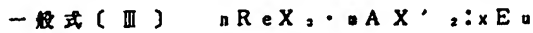
一般式が



(但し $\text{M}^{\text{x}}$ はMg,Ca,Ba,Sr,Zn及びCdのうちの少なくとも1種、AはBeO,MgO,CaO,SrO,BaO,ZnO, $\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{Y}_2\text{O}_3$ , $\text{La}_2\text{O}_3$ , $\text{In}_2\text{O}_3$ , $\text{SiO}_2$ , $\text{TiO}_2$ , $\text{ZrO}_2$ , $\text{GeO}_2$ , $\text{SnO}_2$ , $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , $\text{Ta}_2\text{O}_5$ 及び $\text{ThO}_2$ のうちの少なくとも1種、LnはEu,Tb,Ce,Tm,Dy,Pr,Ho,Nd,Yb,Er,Sb及びGdのうちの少なくとも1種であり、XはCl,Br及びIのうちの少なくとも1種であり、 $x$ 及び $y$ はそれぞれ $5 \times 10^{-3} \leq x \leq 0.5$ 及び $0 < y \leq 0.2$ なる条件を満たす数である。)で表される希土類元素付活2価金属フルオロハライド蛍光体、一般式が $\text{ZnS}:\text{A}$ 、 $(\text{Zn,Cd})\text{S}:\text{A}$ 、 $\text{CdS}:\text{A}$ 、 $\text{ZnS}:\text{A,X}$ 及び $\text{CdS}:\text{A,X}$ (但しAはCu,Ag,Au,又はMnであり、Xはハロゲンである。)で表される蛍光体、特開昭57-148285号に記載されている一般式〔I〕又は〔II〕、



(式中、M及びNはそれぞれMg, Ca, Sr, Ba, Zn及びCdのうち少なくとも1種、XはF, Cl, Br, 及びIのうち少なくとも1種、AはEu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Er, Sb, Tl, Mn及びSnのうち少なくとも1種を表す。また、x及びyは $0 < x \leq 6$ 、 $0 \leq y \leq 1$ なる条件を満たす数である。)で表される蛍光体、一般式〔Ⅲ〕又は〔Ⅳ〕



(式中、ReはLa, Gd, Y, Luのうち少なくとも1種、Aはアルカリ土類金属、Ba, Sr, Caのうち少なくとも1種、X及びX'はF, Cl, Brのうち少なくとも1種を表す。また、x及びyは、 $1 \times 10^{-1} < x < 3 \times 10^{-1}$ 、 $1 \times 10^{-1} < y < 1 \times 10^{-1}$ なる条件を満たす数であり、 $n/m$ は $1 \times 10^{-2} < n/m < 7 \times 10^{-1}$ なる条件を満たす。)で表される蛍光体、及び

一般式



(但し、 $M^x$ はLi, Na, K, Rb, 及びCsから選ば

れる少なくとも一種のアルカリ金属であり、 $M^x$ はBe, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Cu及びNiから選ばれる少なくとも一種の二価金属である。 $M^x$ はSc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Al, Ga, 及びInから選ばれる少なくとも一種の三価金属である。

X, X' 及びX''はF, Cl, Br及びIから選ばれる少なくとも一種のハロゲンである。AはEu, Tb, Ce, Tm, Dy, Pr, Ho, Nd, Yb, Er, Gd, Lu, Sm, Y, Tl, Na, Ag, Cu及びMgから選ばれる少なくとも一種の金属である。

またaは $0 \leq a < 0.5$ 範囲の数値であり、bは $0 \leq b < 0.5$ の範囲の数値であり、cは $0 < c \leq 0.2$ の範囲の数値である。)で表されるアルカリハライド蛍光体等が挙げられる。特にアルカリハライド蛍光体は真空蒸着、スパッタ等の方法で輝尽性蛍光体層を形成させやすく好ましい。

しかし、本発明のパネルに用いられる輝尽性蛍光体は、前述の蛍光体に限られるものではなく、放射線を照射した後輝尽励起光を照射した場合に

輝尽発光を示す蛍光体であればいかなる蛍光体であってもよい。

また、これら支持体の層厚は用いる支持体の材質等によって異なるが、一般的には $80 \mu\text{m} \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、取り扱い上の点からさらに好ましくは $80 \mu\text{m} \sim 500 \mu\text{m}$ である。

本発明のパネルは前記の輝尽性蛍光体の少なくとも一種類を含む一つ若しくは二つ以上の輝尽性蛍光体層から成る輝尽性蛍光体層群であってもよい。また、それぞれの輝尽性蛍光体層に含まれる輝尽性蛍光体は同一であってもよいが異なってもよい。

本発明のパネルにおいて、用いられる支持体としては各種高分子材料、ガラス金属等が用いられる。特に情報記録材料としての取り扱い上可撓性のあるシートあるいはウェブに加工できるものが好適であり、この点から例えばセルロースアセテートフィルム、ポリエステルフィルム、ポリエチレンテレフタレートフィルム、ポリアミドフィルム、ポリイミドフィルム、トリアセテートフィルム、ポリカーボネイトフィルム等のプラスチックフィルム、アルミニウム、鉄、銅、クロム等の金属シート或は該金属酸化物の被覆層を有する金属シートが好ましい。

本発明のパネルにおいては、一般的に前記輝尽性蛍光体層が露呈する面に、輝尽性蛍光体層群を物理的にあるいは化学的に保護するための保護層を設けることが好ましい。この保護層は、保護層用塗布液を輝尽性蛍光体層上に直接塗布して形成してもよいし、あるいはあらかじめ別途形成した保護層を輝尽性蛍光体層上に接着してもよい。保護層の材料としては酢酸セルロース、ニトロセルロース、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、塩化ビニリデン、ナイロン等の通常の保護層用材料が用いられる。

また、この保護層は真空蒸着法、スパッタ法等により、SiC, SiO<sub>2</sub>, SiN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>などの無機物質を積層して形成してもよい。

前記したようにしてえられる本発明のパネルは輝尽性蛍光体層に結着剤を含んでいないので輝尽性蛍光体の附着力(充填率)が従来の輝尽性蛍光体を塗設した輝尽性蛍光体層の約2倍あり、輝尽性蛍光体層単位厚さ当たりの放射線吸収率が向上し放射線に対して高感度となるばかりか、画像の粒状性が向上する。

更に前記気相堆積法による輝尽性蛍光体層は透明性に優れており、輝尽励起光及び輝尽発光の透過性が高く、従来の塗設法による輝尽性蛍光体層より層厚を厚くすることが可能であり、放射線に対して一層高感度となる。

第3図(a)は本発明のパネルの輝尽性蛍光体層及び該層厚に対応する輝尽性蛍光体附着力と放射線感度の関係の一例を表している。

また前記のようにして得られた微細柱状ブロック構造の輝尽性蛍光体層を有する本発明のパネル鮮鋭性の一例を第3図(b)に於いて特性曲線31によって示す。

本発明のパネルは微細柱状ブロック構造の光誘

第4図に示されるように放射線発生装置41からの放射線は被写体42を通して本発明のパネル43に入射する。この入射した放射線はパネル43の輝尽性蛍光体層に吸収され、そのエネルギーが蓄積され放射線透過像の蓄積像が形成される。次にこの蓄積像を輝尽励起光源44からの輝尽励起光で励起して輝尽発光として放出せしめる。本発明のパネル43は、輝尽性蛍光体層が微細柱状ブロック構造を有しているため、上記輝尽励起光による走査の際に、輝尽励起光が輝尽性蛍光体層中で拡散するのが抑制される。

放射される輝尽発光の強弱は蓄積された放射線エネルギー量に比例するので、この光信号を例えば光電子増倍管等の光電変換装置45で光電変換し、画像再生装置46によって画像として再生し画像表示装置47によって表示することにより、被写体の放射線透過像を観察することができる。

導効果により、輝尽励起光が柱状ブロック内面で反射を繰り返して、柱状ブロック外に散逸することが少ないので、従来のパネルの特性を示す第3図(b)に於いて、単に均一に気相堆積によって輝尽性蛍光体層を構成した時の特性曲線32及び輝尽性蛍光体を結着剤に分散させて塗設して構成した時の特性曲線33と比較すると明らかなように、画像の鮮鋭性を向上させることができる。

本発明のパネルは第4図に概略的に示される放射線画像変換方法に用いられた場合、優れてた鮮鋭性粒状性及び感度を与える。すなわち、第4図において、41は放射線発生装置、42は被写体、43は本発明のパネル、44は輝尽励起光源、45は該より放射された輝尽発光を検出する光電変換装置、46は45で検出された信号を画像として再生する装置47は再生された画像を表示する装置、48は輝尽励起光と輝尽発光とを分離し、輝尽発光のみを透過させるフィルターである。尚45以降は43からの光情報を何らかの形で画像として再生できるものであればよく、上記に限定されるものではない。

#### 【実施例】

次に実施例によって本発明を説明する。

##### 実施例1.

支持体として0.5mm厚のアルミニウム板を蒸着器中に設置した。次に抵抗加熱用のアルミナツボ中にRbBr結晶を入れ、抵抗加熱用電極にセットし、続いて蒸着器を排気して $1 \times 10^{-7}$  Torrの真空度とした。

次いで支持体加熱用ヒーターにより300~500℃に加熱して支持体表面を清浄した後、支持体を100℃に設置し、アルゴンガスを導入して

$4 \times 10^{-7}$  Torr程度の真空度とした。

次にアルミナツボに通電し、抵抗加熱法によりRbBrを蒸発させ約10μmの素地層を得た。その後、真空度を $5 \times 10^{-6}$  Torr程度にし、かつ支持体の温度を100℃になるように設置した後、輝尽性蛍光体RbI:0.002TQを抵抗加熱法により蒸発させ、膜厚が約50μmの微細柱状の輝尽性蛍光体層を得た。さらに、この輝尽性蛍光体層上に同様にRbBr:0.004TQを抵抗加熱法により蒸発さ





せ、膜厚が約 $200\mu\text{m}$ の $\text{RbBr:0.004Tl}$ の微細柱状輝尽性蛍光体層を得て柱状ブロックを有する本発明のパネルAを得た。

このようにして得られた本発明のパネルAに管電圧 $80\text{KV}$ のX線を $10\text{mR}$ 照射した後、半導体レーザー光( $780\text{nm}$ )で輝尽励起し、輝尽性蛍光体層から放射される輝尽発光を光検出器(光電子増倍管)で光電変換し、この信号を画像再生装置によって画像として再生し、銀塩フィルム上に記録した。信号の大きさより、パネルAのX線に対する感度を調べ、また得られた画像より、画像の変調伝達関数(MTF)及び粒状性を調べ第1表に示す。

第1表において、X線に対する感度は、本発明のパネルAを100として相対値で示してある。また、変調伝達関数(MTF)は、空間周波数が2サイクル/ $\text{mm}$ の時の値である。

#### 実施例2.

支持体として $0.5\text{mm}$ 厚のアルミニウム板をスパッタ装置中に設置した。

次にスパッタリングターゲットとしてCsI結

リエチレンテレフタレートフィルム上に均一に塗布し、自然乾燥させて $250\mu\text{m}$ 厚の輝尽性蛍光体層を形成した。

このようにして得られた比較のパネルPは実施例1と同様にして評価し、結果を第1表に併記する。

第1表

パネル	膜厚 ( $\mu\text{m}$ )	感度	粒状性	鮮鋭性 (%)
本発明のパネルA	250	100	よい	60
" B	250	105	よい	55
比較例のパネルP	250	50	普通	30



晶をスパッタ装置中に設置し、続いて $1 \times 10^{-6}$  Torrの真空度まで排気したスパッタガスとしてArガスを導入し、スパッタを行い約 $10\mu\text{m}$ のCsIの粒子層を得た。

その後、蒸着器中にCsI粒子層を設けた支持体を設置し、真空度を $1 \times 10^{-6}$  Torrにし、かつ支持体の温度を $100^\circ\text{C}$ になるように設定した後、実施例1と同様に $\text{RbI:0.002Tl}$  ( $80\mu\text{m}$ )と $\text{RbBr:0.004Tl}$  ( $120\mu\text{m}$ )の微細柱状輝尽性蛍光体層を得て柱状ブロックを有する本発明のパネルBを得た。

このようにして得られた本発明のパネルBは、実施例1と同様にして評価し、結果を第1表に併記する。

#### 比較例1.

輝尽性蛍光体 $\text{RbBr:0.004Tl}$  8重量部とポリビニルブチラル樹脂1重量部と溶剤(シクロヘキサノン)5重量部を用いて混合、分散し、輝尽性蛍光体層用塗布液を調整した。次にこの塗布液を水平に置いた $300\mu\text{m}$ 厚の支持体としての黒色ポ

第1表より明らかなように本発明のパネルA、Bは、比較のパネルPに比べてX線感度が約2倍高くしかも画像の粒状性が優れていた。これは本発明のパネルは輝尽性蛍光体層中に結着剤を含んでおらず輝尽性蛍光体の充填率が比較のパネルに比べて高くX線の吸収率が良いためである。

また、本発明のパネルA、Bは比較のパネルPに比べてX線感度が高いにもかかわらず鮮鋭性の点でも優れていた。これは、本発明のパネルの輝尽性蛍光体層は微細柱状ブロック構造を有しているので、輝尽励起光である半導体レーザーの輝尽性蛍光体層中での散乱が減少するためである。

#### 【発明の効果】

以上述べてきたように、本発明によれば輝尽性蛍光体層が微細柱状ブロック構造を有するため、輝尽励起光の輝尽性蛍光体層中での散乱が著しく減少し、その結果画像の鮮鋭性を向上されることが可能である。

また、本発明によれば輝尽性蛍光体層厚の増大による画像の鮮鋭性の低下が小さいため、輝尽性

蛍光体層厚を大きくすることにより、画像の鮮鋭性を低下させることなく放射線感度を向上させることが可能である。

また、本発明によれば輝尽性蛍光体層厚の増大による画像の鮮鋭性の低下が小さいため、輝尽性蛍光体層厚を大きくすることにより、画像の鮮鋭性を低下させることなく画像の粒状性を向上させることが可能である。

また、本発明によれば本発明の放射線画像変換パネルを安価に安定して製造することが可能である。

本発明はその効果が極めて大きく、工業的に有用である。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の一例のパネルの一部を示す断面図である。第2図は本発明の一例のパネルの素地層の一部を示す平面図である。第3図(a)は本発明の一例に図するパネルにおける輝尽性蛍光体層厚及び付着量と放射線に対する感度とを示す図であり、(b)は空間周波数と変調伝達関数(MTF)

との関係を示す図である。第4図は本発明のパネルが用いられる放射線画像変換装置の概略図である。第5図(a)は従来のパネルにおける輝尽性蛍光体層及び付着量と放射線に対する感度とを示す図であり、(b)は前記従来のパネルにおける輝尽性蛍光体層厚及び付着量と空間周波数が2サイクル/■における変調伝達関数(MTF)とを示す図である。

1 ……輝尽性蛍光体層の記録層

2 ……素地層

12 ……微細柱状接合ブロックからなる輝尽性蛍光体層

2 ……支持体

13 ……保護層

14 ……接着層

31 ……本発明のパネルの特性

32 ……気相堆積均一構造を有するパネルの特性

33 ……従来の輝尽性蛍光体を結着剤に分散して塗設構成したパネルの特性

41 ……放射線発生装置

42 ……被写体

43 ……放射線画像変換パネル

44 ……輝尽励起光源

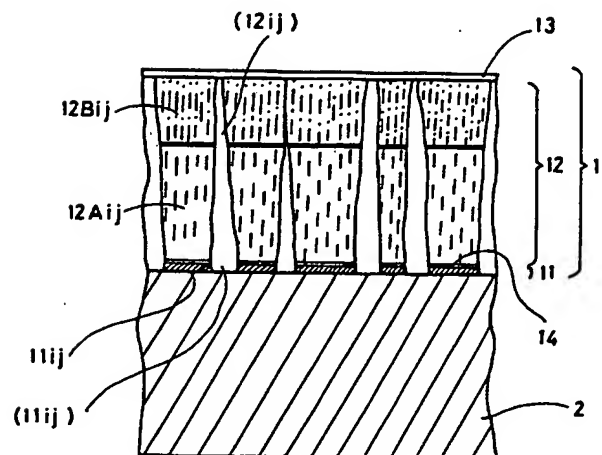
45 ……光電変換装置

46 ……画像再生装置

47 ……画像表示装置

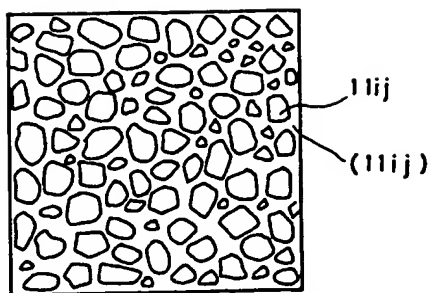
48 ……フィルター

第1図

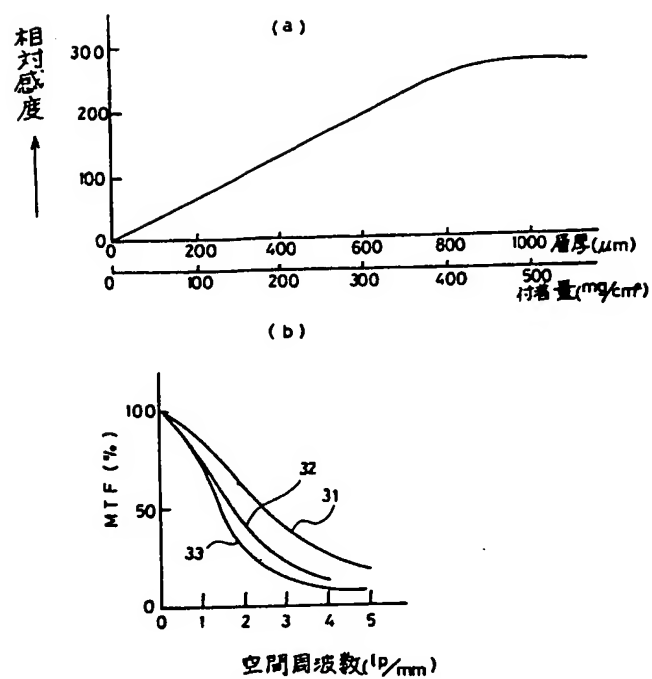


出願人 小西六写真工業株式会社

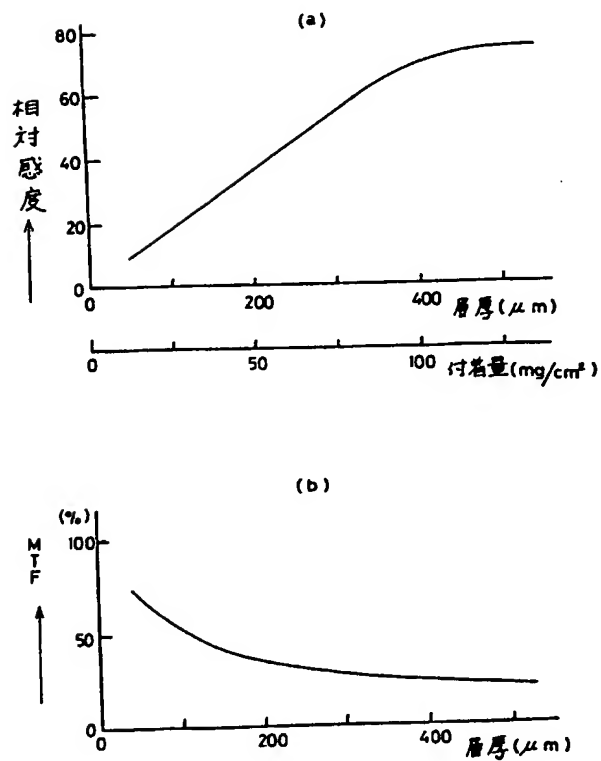
第 2 図



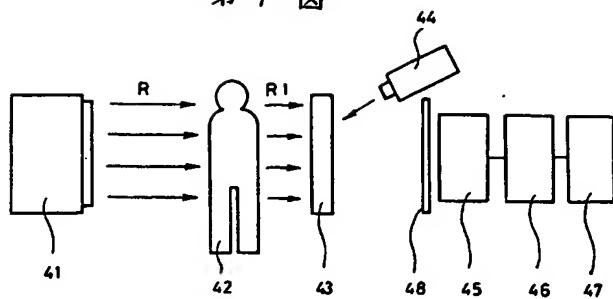
第 3 図



第 5 図



第 4 図



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**